(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119366027 A
(43)申请公布日 2025.01.24

(21)申请号 202380047104.5
(22)申请日 2023.06.07
(30)优先权数据
2022-097569 2022.06.16 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/021212 2023.06.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/243520 JA 2023.12.21
(71)申请人 株式会社杰士汤浅国际
地址 日本
(72)发明人 田野井昭人 市川慎之介 中岛修弘 清水崇 高桥克行 三宅拓实
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 朝鲁门
(51)Int.Cl.
H01M 10/0569(2006.01)
H01G 11/06(2006.01)
H01G 11/30(2006.01)
H01G 11/60(2006.01)
H01G 11/64(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/48(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0567(2006.01)
H01M 10/0568(2006.01)

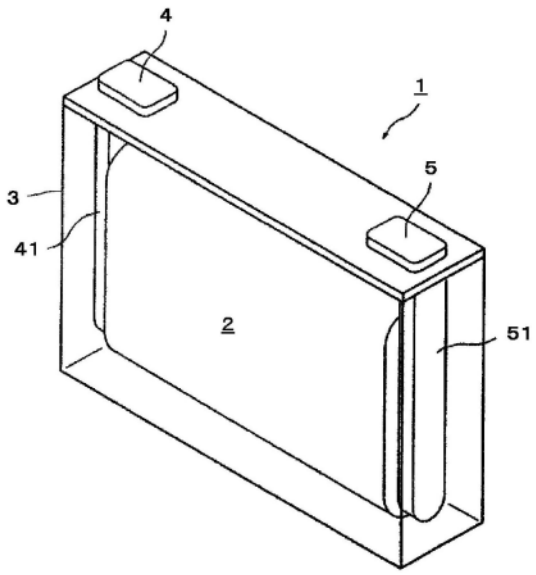
权利要求书1页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

非水电解质和非水电解质蓄电元件

(57)摘要

本发明的一个方面所涉及的非水电解质用于具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件中,含有:电解质盐,包含氟化环状碳酸酯和氟化链状溶剂的非水溶剂,以及,包含硫元素的环状化合物;上述非水溶剂中的上述氟化环状碳酸酯的含有比例为5体积%以上。



CN 119366027 A

1.一种非水电解质,用于具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件,

所述非水电解质含有:

电解质盐,

包含氟化环状碳酸酯和氟化链状溶剂的非水溶剂,以及

包含硫元素的环状化合物,

所述非水溶剂中的所述氟化环状碳酸酯的含有比例为5体积%以上。

2.根据权利要求1所述的非水电解质,其中,所述非水溶剂中的所述氟化环状碳酸酯和所述氟化链状溶剂的合计含有比例为60体积%以上。

3.根据权利要求1或2所述的非水电解质,其中,所述氟化链状溶剂为氟化链状碳酸酯。

4.根据权利要求1或2所述的非水电解质,其中,所述电解质盐的浓度为1.2mol/dm^3以上。

5.根据权利要求1或2所述的非水电解质,其中,所述包含硫元素的环状化合物具有环状硫酸酯结构或磺内酯结构。

6.根据权利要求1或2所述的非水电解质,其中,所述包含硫元素的环状化合物具有磺内酯结构。

7.根据权利要求1或2所述的非水电解质,其中,所述包含硫元素的环状化合物具有碳-碳双键。

8.根据权利要求1或2所述的非水电解质,其中,所述包含硫元素的环状化合物为硫酸亚乙酯。

9.根据权利要求1或2所述的非水电解质,用于具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件,其中,所述硅系活性物质包含氧化硅。

10.一种非水电解质蓄电元件,具备:

具有硅系活性物质的负极,以及

权利要求1或2所述的非水电解质。

11.根据权利要求10所述的非水电解质蓄电元件,其中,所述硅系活性物质包含氧化硅。

非水电解质和非水电解质蓄电元件

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解质和非水电解质蓄电元件。

背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水电解质二次电池由于能量密度高而多用于个人计算机、通信终端等电子设备、汽车等。非水电解质二次电池一般构成为具有由隔离件电隔离的一对电极以及介于该电极间的非水电解质,通过在两电极间进行电荷输送离子的授受来充放电。另外,作为非水电解质二次电池以外的非水电解质蓄电元件,锂离子电容器、双电层电容器等电容器也得到了广泛普及。

[0003] 已知有使用硅系活性物质(包含硅元素的活性物质)作为负极活性物质的非水电解质蓄电元件(参照专利文献1~3)。作为硅系活性物质,公知的有硅元素的单质、氧化硅等。硅系活性物质因具有比石墨等碳系活性物质(碳材料)更大的放电容量等而被期待作为有前景的负极活性物质。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2015-053152号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2010-212228号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2004-356078号公报

发明内容

[0009] 在使用硅系活性物质的非水电解质蓄电元件中,具有容易发生伴随充放电循环引起的放电容量下降的不良情况。与此相对,根据本发明人等的发现,通过使非水电解质中含有氟代碳酸亚乙酯等氟化环状碳酸酯,具有充放电循环后的容量维持率提高的趋势。但是,对于使用硅系活性物质的非水电解质蓄电元件而言,采用含有氟化环状碳酸酯的非水电解质时,产生非水电解质蓄电元件的体积伴随充放电循环大幅增加这样的其它不良情况。这是由于硅系活性物质伴随充放电引起的体积变化大,在初始充电时形成于硅系活性物质表面的被膜无法充分追随其后的反复充放电时的硅系活性物质的体积变化等。即,由于伴随硅系活性物质的体积变化在被膜产生龟裂,从而硅系活性物质的表面露出而与非水电解质中含有的氟化环状碳酸酯接触,由此发生氟化环状碳酸酯的分解而产生气体,因此非水电解质蓄电元件的体积增加。

[0010] 本发明是基于如上的事情而进行的,其目的在于提供能够在具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件中实现充放电循环后的容量维持率高和体积变化小的兼得的非水电解质以及具备这样的非水电解质的能够实现充放电循环后的容量维持率高和体积变化小的兼得的非水电解质蓄电元件。

[0011] 本发明的一个方面所涉及的非水电解质用于具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件中,含有:电解质盐,其包含氟化环状碳酸酯和氟化链状溶剂的非水溶

剂,以及,包含硫元素的环状化合物;上述非水溶剂中的上述氟化环状碳酸酯的含有比例为5体积%以上。

[0012] 本发明的另一方面所涉及的非水电解质蓄电元件具备:具有硅系活性物质的负极以及本发明的一个方面所涉及的非水电解质。

[0013] 根据本发明的一个方面,可提供能够在具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件中实现充放电循环后的容量维持率高和体积变化小的兼得的非水电解质以及具备这样的非水电解质的能够实现充放电循环后的容量维持率高和体积变化小的兼得的非水电解质蓄电元件。

附图说明

[0014] 图1是表示非水电解质蓄电元件的一实施方式的透视立体图。

[0015] 图2是表示集合多个非水电解质蓄电元件而构成的蓄电装置的一实施方式的示意图。

具体实施方式

[0016] 首先,对由本说明书公开的非水电解质和非水电解质蓄电元件的概要进行说明。

[0017] [1]本发明的一个方面所涉及的非水电解质用于具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件,其含有:电解质盐,包含氟化环状碳酸酯和氟化链状溶剂的非水溶剂,以及,包含硫元素的环状化合物;上述非水溶剂中的上述氟化环状碳酸酯的含有比例为5体积%以上。

[0018] 上述[1]所述的非水电解质能够在具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件中实现充放电循环后的容量维持率高和体积变化小的兼得。其理由尚不确定,推测为以下的理由。在使用硅系活性物质的非水电解质蓄电元件中,通过使非水电解质的非水溶剂中含有5体积%以上的氟化环状碳酸酯,从而充放电循环后的容量维持率提高。认为这是由于在硅系活性物质表面形成来自氟化环状碳酸酯等的适当的被膜。但是,仅使用氟化环状碳酸酯时,在充放电循环中由氟化环状碳酸酯的分解引起的被膜形成反应继续进行,此时作为副反应产物产生气体,非水电解质蓄电元件的体积大幅增加。与此相对,在包含氟化环状碳酸酯和氟化链状溶剂的非水溶剂中进一步加入包含硫元素的环状化合物的非水电解质的情况下,包含硫元素的环状化合物和氟化环状碳酸酯这两者参与被膜形成,可抑制作为副反应产物产生气体。另一方面,氟化链状溶剂和包含硫元素的环状化合物这两者参与的被膜形成反应不易进行,因此包含硫元素的环状化合物和氟化环状碳酸酯这两者参与的被膜形成反应优先进行,可抑制气体的产生。

[0019] 另一方面,在氟化环状碳酸酯与不含氟化链状溶剂的其它溶剂组合而成的非水溶剂中进一步加入包含硫元素的环状化合物的非水电解质的情况下,也会进行包含硫元素的环状化合物和其它的溶剂这两者参与的被膜形成反应,消耗包含硫元素的环状化合物。其结果,会阻碍包含硫元素的环状化合物和氟化环状碳酸酯这两者参与的被膜形成反应,进行氟化环状碳酸酯的分解反应,无法充分抑制气体产生。另外,包含硫元素的环状化合物和其它的溶剂这两者参与而生成的被膜并不优质,无法充分保护硅系活性物质表面。因此,使包含不含氟化链状溶剂的其它溶剂的非水溶剂中含有大量的包含硫元素的环状化合物时,

引起充放电循环后的容量维持率的下降。

[0020] 此外,在仅由氟化环状碳酸酯构成的非水溶剂中加入包含硫元素的环状化合物的非水电解质的情况下,由于氟化环状碳酸酯大量存在,所以无法充分抑制氟化环状碳酸酯的分解。另外,仅由氟化环状碳酸酯构成的非水溶剂的情况下,非水电解质高粘度化,有时难以发挥良好的充放电性能。

[0021] 基于如上的理由,推测根据上述[1]所述的非水电解质,能够在具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件中实现充放电循环后的容量维持率高和体积变化小的兼得。

[0022] [2]在上述[1]所述的非水电解质中,上述非水溶剂中的上述氟化环状碳酸酯和上述氟化链状溶剂的合计含有比例可以为60体积%以上。

[0023] 通过使用上述[2]所述的非水电解质,能够进一步提高非水电解质蓄电元件的充放电循环后的容量维持率,进一步减少体积变化。

[0024] [3]在上述[1]或[2]所述的非水电解质中,上述氟化链状溶剂可以为氟化链状碳酸酯。

[0025] 通过使用上述[3]所述的非水电解质,能够进一步提高非水电解质蓄电元件的充放电循环后的容量维持率,进一步减少体积变化。

[0026] [4]在上述[1]~[3]中任一项所述的非水电解质中,上述电解质盐的浓度可以为1.2mol/dm^3以上。

[0027] 通过使用上述[4]所述的非水电解质,能够进一步减少非水电解质蓄电元件的充放电循环后的体积变化。该理由尚不确定,但认为非水电解质中的电解质盐的浓度高时,成为配位于构成电解质盐的阳离子的氟化环状碳酸酯变多,游离的氟化环状碳酸酯少的状态。推测这样的情况下,可抑制氟化环状碳酸酯的分解和随之带来的气体产生,体积变化减少。

[0028] [5]在上述[1]~[4]中任一项所述的非水电解质中,上述包含硫元素的环状化合物可以具有环状硫酸酯结构或磺内酯结构。

[0029] 本发明人等发现通过使用上述[5]所述的非水电解质,从而随着充放电进行,这样的环状化合物和氟化环状碳酸酯这两者参与而形成特别优质的被膜,并且在具有环状硫酸酯结构的化合物的情况和具有磺内酯结构的化合物的情况下发生同样的被膜形成反应等。因此,通过使用上述[5]所述的非水电解质,能够进一步提高非水电解质蓄电元件的充放电循环后的容量维持率,进一步减少体积变化。

[0030] [6]在上述[1]~[4]中任一项所述的非水电解质中,上述包含硫元素的环状化合物可以具有磺内酯结构。

[0031] 通过使用上述[6]所述的非水电解质,可形成特别优质的被膜,因此可进一步抑制氟化环状碳酸酯的分解和随之带来的气体产生。因此,通过使用上述[6]所述的非水电解质,能够进一步减少非水电解质蓄电元件的充放电循环后的体积变化。

[0032] [7]在上述[1]~[6]中任一项所述的非水电解质中,上述包含硫元素的环状化合物可以具有碳-碳双键。

[0033] 通过使用上述[7]所述的非水电解质,由于包含硫元素的环状化合物具有碳-碳双键,所以这样的环状化合物的LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital:最低未占分

子轨道)在计算上变低,因此容易在高电位还原分解。因此,通过使用这样的环状化合物,在充电时在氟化环状碳酸酯分解前容易发生环状化合物和氟化环状碳酸酯这两者参与的被膜形成反应,所以可抑制由氟化环状碳酸酯的分解带来的气体产生。因此,通过使用上述[7]所述的非水电解质,能够进一步减少非水电解质蓄电元件的充放电循环后的体积变化。

[0034] [8]在上述[1]~[5]中任一项所述的非水电解质中,上述包含硫元素的环状化合物可以为硫酸亚乙酯。

[0035] 通过使用上述[8]所述的非水电解质,可形成特别优质的被膜,因此可进一步抑制氟化环状碳酸酯的分解和随之带来的气体产生。因此,通过使用上述[8]所述的非水电解质,能够进一步减少非水电解质蓄电元件的充放电循环后的体积变化。

[0036] [9]上述[1]~[8]中任一项所述的非水电解质可用于具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件中,其中,上述硅系活性物质包含氧化硅。

[0037] 上述[9]所述的非水电解质能够在具备具有包含氧化硅的硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件中实现充放电循环后的容量维持率高和体积变化小的兼得。

[0038] [10]本发明的另一方面所涉及的非水电解质蓄电元件具备:具有硅系活性物质的负极以及上述[1]~[9]中任一项所述的非水电解质。

[0039] 根据上述[10]所述的非水电解质蓄电元件,具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件能够实现充放电循环后的容量维持率高和体积变化小的兼得。

[0040] [11]上述[10]所述的非水电解质蓄电元件具备:具有包含氧化硅的硅系活性物质的负极,以及上述[1]~[9]中任一项所述的非水电解质。

[0041] 根据上述[11]所述的非水电解质蓄电元件,具备具有包含氧化硅的硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件能够实现充放电循环后的容量维持率高和体积变化小的兼得。

[0042] 对本发明的一实施方式所涉及的非水电解质、非水电解质蓄电元件、蓄电装置、非水电解质蓄电元件的制造方法以及其它的实施方式进行详细说明。应予说明,各实施方式中使用的各构成部件(各构成要素)的名称有时与背景技术中使用的各构成部件(各构成要素)的名称不同。

[0043] <非水电解质>

[0044] 本发明的一实施方式所涉及的非水电解质含有电解质盐、非水溶剂和包含硫元素的环状化合物。通常,电解质盐和包含硫元素的环状化合物溶于非水溶剂。该非水电解质是在具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件中使用的非水电解质。具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件在下文详述。

[0045] (电解质盐)

[0046] 电解质盐可以从公知的电解质盐中适当地选择。作为电解质盐,可举出锂盐、钠盐、钾盐、镁盐、镒盐等。这些中,优选锂盐。

[0047] 作为锂盐,可举出$LiPF_6$、$LiPO_2F_2$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiN(SO_2F)_2$等无机锂盐,双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、二氟草酸硼酸锂(LiFOB)、双(草酸)二氟磷酸锂(LiFOP)等草酸锂盐,$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiC(SO_2C_2F_5)_3$等具有卤化烃基的锂盐等。这些中,优选无机锂盐。从耐氧化性、良好的被膜形成等观点考虑,电解质盐优选包含氟元素。作为电解质盐,更优选$LiPF_6$。电解质盐可以使用1种或2种以

上。

[0048] 非水电解质中的电解质盐的浓度的下限在20℃、1个大气压下,可以为0.1mol/dm^3、0.3mol/dm^3、0.5mol/dm^3或者0.7mol/dm^3,优选为0.9mol/dm^3,更优选为1.0mol/dm^3,进一步优选为1.2mol/dm^3,更进一步优选为1.4mol/dm^3。非水电解质中的电解质盐的浓度为上述下限以上时,能够进一步减少非水电解质蓄电元件的充放电循环后的体积变化。非水电解质中的电解质盐的浓度的上限在20℃、1个大气压下,优选为2.5mol/dm^3,更优选为2.0mol/dm^3,进一步优选为1.7mol/dm^3,更进一步优选为1.5mol/dm^3。非水电解质中的电解质盐的浓度为上述的任一下限以上且上述的任一上限以下。

[0049] (非水溶剂)

[0050] 非水溶剂包含氟化环状碳酸酯和氟化链状溶剂。氟化环状碳酸酯能够在硅系活性物质表面形成良好的被膜,并且耐氧化性也高。因此,非水溶剂通过包含氟化环状碳酸酯,能够在具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件中提高充放电循环后的容量维持率。另一方面,氟化链状溶剂是不易进行与包含硫元素的环状化合物一起参与的被膜形成反应的溶剂,并且耐氧化性也高。因此,非水溶剂通过包含氟化链状溶剂,不会阻碍包含硫元素的环状化合物与氟化环状碳酸酯这两者参与的被膜形成反应的进行。另外,非水溶剂通过包含氟化环状碳酸酯和氟化链状溶剂,从而使非水电解质的粘度适当化等,由此非水电解质蓄电元件能够发挥良好的充放电性能。

[0051] 氟化环状碳酸酯为环状溶剂的一种,是指环状碳酸酯所具有的氢原子的一部分或全部被氟原子取代而成的化合物。作为氟化环状碳酸酯,可举出氟代碳酸亚乙酯(FEC)、二氟代碳酸亚乙酯(DFEC)等氟化碳酸亚乙酯,氟化碳酸亚丙酯、氟化碳酸亚丁酯等。这些中,优选氟化碳酸亚乙酯,更优选FEC。FEC的耐氧化性高,能够充分提高非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的容量维持率等。氟化环状碳酸酯可以使用1种或者2种以上。

[0052] 非水溶剂中的氟化环状碳酸酯的含有比例的下限为5体积%,优选为10体积%,更优选为15体积%,进一步优选为20体积%,更进一步优选为25体积%,特别优选为30体积%。通过使氟化环状碳酸酯的含有比例为上述下限以上,能够提高非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的容量维持率。非水溶剂中的氟化环状碳酸酯的含有比例的上限优选为80体积%,更优选为60体积%,进一步优选为50体积%,更进一步优选为40体积%,特别优选为35体积%。通过使氟化环状碳酸酯的含有比例为上述上限以下,能够实现非水电解质的低粘度化等。非水溶剂中的氟化环状碳酸酯的含有比例可以为上述的任一下限以上且上述的任一上限以下。

[0053] 氟化链状溶剂是指链状溶剂所具有的氢原子的一部分或全部被氟原子取代而成的化合物。作为氟化链状溶剂,可举出氟化链状烃、氟化链状醚、氟化链状酯、氟化链状碳酸酯等,特别优选氟化链状碳酸酯。作为氟化链状溶剂,也优选具有CF_3-CH_2-O-的部分结构。氟化链状溶剂可以使用1种或2种以上。

[0054] 作为氟化链状碳酸酯,例如可举出R^a-O-CO-O-R^b(R^a为氟化烷基。R^b为烷基或氟化烷基。)表示的化合物。上述R^b优选为烷基。另外,R^a和R^b的碳原子数分别优选为1~3,更优选为1或2。

[0055] 作为氟化链状碳酸酯,可举出氟甲基碳酸甲酯、氟乙基碳酸甲酯、二氟乙基碳酸甲酯、三氟乙基碳酸甲酯、双(三氟乙基)碳酸酯、甲基氟丙基碳酸酯、甲基二氟丙基碳酸酯、甲

基三氟丙基碳酸酯、甲基四氟丙基碳酸酯、甲基五氟丙基碳酸酯、双(三氟丙基)碳酸酯、双(四氟丙基)碳酸酯、双(五氟丙基)碳酸酯等。这些中,优选作为三氟乙基碳酸甲酯的2,2,2-三氟乙基碳酸甲酯(TFEMC)。

[0056] 作为氟化链状酯,可举出3,3,3-三氟丙酸甲酯(FMP)、乙酸-2,2,2-三氟乙酯(FEA)、三氟乙酸甲酯、三氟乙酸乙酯、三氟乙酸-2,2,2-三氟乙酯、2-氟丙酸甲酯、2-氟丙酸乙酯等。

[0057] 作为氟化醚,可举出1,1,2,2-四氟-2,2,2-三氟乙醚(TFEE)、1,1,2,2-四氟乙基乙醚、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚(HFE)、1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3,3-五氟丙醚、1,1,2,2-四氟丙基-1,1,2,3,3,3-六氟丙醚等。

[0058] 非水溶剂中的氟化链状溶剂的含有比例优选为20体积%～95体积%,更优选为40体积%～90体积%,进一步优选为50体积%～85体积%,更进一步优选为60体积%～80体积%,特别优选为65体积%～75体积%。通过使氟化链状溶剂的含有比例为上述范围,能够进一步提高非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的容量维持率,进一步减少体积变化。

[0059] 非水溶剂中的氟化环状碳酸酯和氟化链状溶剂的合计含有比例的下限优选为60体积%,更优选为70体积%,进一步优选为80体积%,更进一步优选为90体积%、95体积%或99体积%。通过使非水溶剂中的氟化环状碳酸酯和氟化链状溶剂的合计含有比例为上述下限以上,能够进一步提高非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的容量维持率,进一步减少体积变化。非水溶剂中的氟化环状碳酸酯和氟化链状溶剂的合计含有比例的上限可以为100体积%。

[0060] 非水溶剂可以含有除氟化环状碳酸酯和氟化链状溶剂以外的其它的非水溶剂。作为其它的非水溶剂,可举出未被氟化的环状碳酸酯、未被氟化的链状碳酸酯、除氟化链状酯以外的酯、除氟化链状醚以外的醚等。作为未被氟化的环状碳酸酯,可举出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、乙烯基碳酸亚乙酯(VEC)、氯代碳酸亚乙酯、碳酸苯乙烯酯、碳酸1-苯基亚乙烯酯、碳酸1,2-二苯基亚乙烯酯等。作为未被氟化的链状碳酸酯,可举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二苯酯等。

[0061] 作为非水溶剂中的环状溶剂与链状溶剂的体积比率(环状溶剂:链状溶剂),例如,优选为5:95～50:50的范围。

[0062] 环状溶剂中的环状碳酸酯(氟化环状碳酸酯和未被氟化的环状碳酸酯)的含有比例的下限优选为60体积%,更优选为70体积%,进一步优选为80体积%,更进一步优选为90体积%、95体积%或99体积%。通过使环状溶剂中的环状碳酸酯的含有比例为上述下限以上,能够进一步提高非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的容量维持率。环状溶剂中的环状碳酸酯的含有比例的上限可以为100体积%。

[0063] 环状碳酸酯中的氟化环状碳酸酯的含有比例的下限优选为60体积%,更优选为70体积%,进一步优选为80体积%,更进一步优选为90体积%、95体积%或99体积%。通过使环状碳酸酯中的氟化环状碳酸酯的含有比例为上述下限以上,能够进一步提高非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的容量维持率。环状碳酸酯中的氟化环状碳酸酯的含有比例的上限可以为100体积%。

[0064] 链状溶剂中的氟化链状溶剂的含有比例的下限优选为60体积%,更优选为70体

积%,进一步优选为80体积%,更进一步优选为90体积%、95体积%或99体积%。通过使链状溶剂中的氟化链状溶剂的含有比例为上述下限以上,能够进一步提高非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的容量维持率,进一步减少体积变化。链状溶剂中的氟化链状溶剂的含有比例的上限可以为100体积%。

[0065] 非水溶剂中的碳酸酯(氟化环状碳酸酯、氟化链状碳酸酯和未被氟化的碳酸酯的合计)的含有比例的下限优选为60体积%,更优选为70体积%,进一步优选为80体积%,更进一步优选为90体积%、95体积%或99体积%。通过使非水溶剂中的碳酸酯的含有比例为上述下限以上,能够进一步提高非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的容量维持率,进一步减少体积变化。非水溶剂中的碳酸酯的含有比例的上限可以为100体积%。

[0066] 非水溶剂中的氟化溶剂(氟化环状碳酸酯、氟化链状溶剂和其它的氟化溶剂的合计)的合计含有比例的下限优选为60体积%,更优选为70体积%,进一步优选为80体积%,更进一步优选为90体积%、95体积%或99体积%。氟化溶剂是指具有氟元素的溶剂。通过使非水溶剂中的氟化溶剂的合计含有比例为上述下限以上,能够进一步提高非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的容量维持率,进一步减少体积变化。非水溶剂中的氟化溶剂的合计含有比例的上限可以为100体积%。

[0067] (包含硫元素的环状化合物)

[0068] 通过使包含硫元素的环状化合物与包含氟化环状碳酸酯和氟化链状溶剂的非水溶剂一起包含在非水电解质中,能够在具备具有硅系活性物质的负极的非水电解质蓄电元件中实现充放电循环后的容量维持率高和体积变化小的兼得。包含硫元素的环状化合物通常为有机化合物。包含硫元素的环状化合物优选为具有包含硫元素的杂环结构的化合物。作为包含硫元素的环状化合物,可举出具有环状硫酸酯结构、磺内酯结构、环状砜结构、环状亚硫酸酯结构、环状亚砜结构、环状硫醚结构等的化合物。包含硫元素的环状化合物可以使用1种或2种以上。

[0069] 具有环状硫酸酯结构的化合物是指包含2个碳原子分别键合于氧代磺酰氧基(-O-$S(=O)_2$-O-)的环结构的化合物。作为具有环状硫酸酯结构的化合物的具体例,可举出硫酸亚乙酯(ES)、1,3-硫酸亚丙酯、2,3-硫酸亚丙酯、4,5-硫酸亚戊酯、4,4'-双(2,2-二氧代-1,3,2-二噁唑噻吩)、4-甲基磺酰氧基甲基-2,2-二氧代-1,3,2-二噁唑噻吩等。

[0070] 具有磺内酯结构的化合物是指包含2个碳原子分别键合于磺酰氧基(-$S(=O)_2$O-)的环结构的化合物。具有磺内酯结构的化合物为环状磺酸酯的一种,作为包含硫元素的环状化合物,可以为环状磺酸酯,优选具有磺内酯结构的化合物。作为具有磺内酯结构的化合物的具体例,可举出1,3-丙烷磺内酯(PS)、1,4-丁烷磺内酯、1,3-丙烯磺内酯(PRS)、1-甲基-1,3-丙烯磺内酯、2-甲基-1,3-丙烯磺内酯、3-甲基-1,3-丙烯磺内酯、1,4-丁烯磺内酯等,作为除具有磺内酯结构的化合物以外的其它的环状磺酸酯的具体例,可举出甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS)等。

[0071] 具有环状砜结构的化合物是指包含2个碳原子分别键合于磺酰基(-$S(=O)_2$-)的环结构的化合物。作为具有环状砜结构的化合物的具体例,可举出环丁砜、3-甲基环丁砜、3-环丁烯砜、1,1-二氧代噻吩、3-甲基-2,5-二氢噻吩-1,1-二氧化物、3-环丁烯砜-3-羧酸甲酯等。

[0072] 具有环状亚硫酸酯结构的化合物是指包含2个碳原子分别键合于氧代亚磺酰氧基

(-O-S(=O)-O-)的环结构的化合物。作为具有环状亚硫酸酯结构的化合物的具体例,可举出亚硫酸亚乙酯、1,2-丙二醇亚硫酸酯、亚硫酸三亚甲酯、1,3-丁二醇亚硫酸酯等。

[0073] 具有环状亚砜结构的化合物是指包含2个碳原子分别键合于亚磺酰基(-S(=O)-)的环结构的化合物。作为具有环状亚砜结构的化合物的具体例,可举出四亚甲基亚砜等。

[0074] 具有环状硫醚结构的化合物是指包含2个碳原子分别键合于2价的硫(-S-)的环结构的化合物。作为具有环状硫醚结构的化合物的具体例,可举出四氢噻吩、噻吩、硫化环戊烷、1,3-二硫化环戊烷、5,6-二氢-1,4-二噻烯-2,3-二甲酸酐、3,4-噻吩二甲酸酐等。

[0075] 作为包含硫元素的环状化合物,优选具有包含磺酰基(-S(=O)$_2$-)的环结构的化合物。作为这样的化合物,可举出具有上述的环状硫酸酯结构、磺内酯结构、环状砜结构等的化合物。作为包含硫元素的环状化合物,进一步优选具有环状硫酸酯结构或磺内酯结构的化合物,更优选具有磺内酯结构的化合物,进一步优选具有碳-碳双键且具有磺内酯结构的化合物。包含硫元素的环状化合物为这样的化合物时,能够进一步提高非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的容量维持率,进一步减少体积变化。

[0076] 具有环状硫酸酯结构的化合物中存在如后述的硫酸亚乙酯(ES)那样发挥优异的性能的化合物。另一方面,具有磺内酯结构的化合物与具有环状硫酸酯结构的化合物相比,在结构稳定性或者在非水溶剂中的溶解性优异、操作容易的方面优选。

[0077] 另外,作为包含硫元素的环状化合物,还优选具有碳-碳双键的化合物,更优选在包含硫元素的杂环结构中具有碳-碳双键的化合物,进一步优选在磺内酯结构中具有碳-碳双键的化合物。包含硫元素的环状化合物为这样的化合物时,能够进一步提高非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的容量维持率,进一步减少体积变化。作为这样的优选化合物,可举出上述中例示的1,3-丙烯磺内酯(PRS)、1-甲基-1,3-丙烯磺内酯、2-甲基-1,3-丙烯磺内酯、3-甲基-1,3-丙烯磺内酯、1,4-丁烯磺内酯等,特别优选1,3-丙烯磺内酯(PRS)。

[0078] 包含硫元素的环状化合物可以为由碳元素、氢元素、硫元素和氧元素构成的化合物。包含硫元素的环状化合物可以使用1种或2种以上。

[0079] 作为非水电解质中的包含硫元素的环状化合物的浓度的下限,有时优选为0.01质量%,更优选为0.1质量%,进一步优选为0.5质量%,更进一步优选为1质量%,更进一步优选为2质量%、3质量%或4质量%。通过使包含硫元素的环状化合物的浓度为上述下限以上,能够减少非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的体积变化。另一方面,作为上述浓度的上限,有时优选为12质量%,更优选为10质量%,进一步优选为8质量%,更进一步优选为6质量%,更进一步优选为4质量%、3质量%或2质量%。通过使包含硫元素的环状化合物的浓度为上述上限以下,能够进一步提高非水电解质蓄电元件中的充放电循环后的容量维持率。非水电解质中的包含硫元素的环状化合物的浓度可以为上述的任一下限以上且上述的任一上限以下。

[0080] 非水电解质除电解质盐、非水溶剂和包含硫元素的环状化合物以外可以包含其它的添加剂。作为其它的添加剂,例如,可举出联苯、烷基联苯、三联苯、三联苯的部分氢化物、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯、二苯醚、二苯并呋喃等芳香族化合物;2-氟联苯、邻环己基氟苯、对环己基氟苯等上述芳香族化合物的部分卤化物;2,4-二氟苯甲醚、2,5-二氟苯甲醚、2,6-二氟苯甲醚、3,5-二氟苯甲醚等卤化苯甲醚化合物;琥珀酸酐、戊二酸酐、马来酸酐、柠康酸酐、戊二酸酐、衣康酸酐、环己烷二甲酸酐;亚硫酸二甲酯、甲磺酸甲酯、白消安、

甲苯磺酸甲酯、硫酸二甲酯、二甲基砜、二乙基砜、二甲基亚砜、二乙基亚砜、二苯基硫醚、硫代苯甲醚、二苯基二硫醚、全氟辛烷、硼酸三(三甲基甲硅烷基)酯、磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯、钛酸四(三甲基甲硅烷基)酯等。这些其它的添加剂可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0081] 相对于非水电解质整体的质量,非水电解质中包含的其它添加剂的含量优选为0.01质量%~10质量%,更优选为0.1质量%~7质量%,进一步优选为0.2质量%~5质量%,特别优选为0.3质量%~3质量%。通过使添加剂的含量为上述的范围,能够提高高温保存后的容量维持性能或者循环性能,或者进一步提高安全性。

[0082] 本发明的一实施方式中,该非水电解质可以为非水电解液。非水电解液例如为在20℃具有流动性的液态的非水电解质。该非水电解质中的电解质盐、非水溶剂和包含硫元素的环状化合物的合计含量的下限可以为60质量%,也可以为70质量%、80质量%、90质量%或者95质量%。上述合计含量的上限可以为100质量%。该非水电解质可以进一步包含固体电解质、高分子等。本发明的一实施方式中,该非水电解质可以为凝胶电解质。

[0083] <非水电解质蓄电元件>

[0084] 本发明的一个实施方式的非水电解质蓄电元件(以下也简称为“蓄电元件”)具备:具有正极、负极和隔离件的电极体、非水电解质、以及收纳上述电极体和非水电解质的容器。电极体通常是多个正极和多个负极隔着隔离件层叠而成的层叠型、或者正极和负极在隔着隔离件层叠的状态下卷绕而成的卷绕型。非水电解质以含浸于正极、负极和隔离件中的状态存在。作为非水电解质蓄电元件的一个例子,对非水电解质二次电池(以下也简称为“二次电池”)进行说明。

[0085] (正极)

[0086] 正极具有正极基材、以及直接或隔着中间层配置于该正极基材上的正极活性物质层。

[0087] 正极基材具有导电性。关于是否具有“导电性”,将按照JIS-H-0505(1975年)测定的体积电阻率为$10^{-2}\Omega \cdot cm$作为阈值来判定。作为正极基材的材质,可使用铝、钛、钽、不锈钢等金属或它们的合金。这些中,从耐电位性、导电性高和成本的观点出发,优选铝或铝合金。作为正极基材,可举出箔、蒸镀膜、网、多孔材料等,从成本的观点出发,优选箔。因此,作为正极基材,优选铝箔或铝合金箔。作为铝或铝合金,可例示JIS-H-4000(2014年)或JIS-H-4160(2006年)中规定的A1085、A3003、A1N30等。

[0088] 正极基材的平均厚度优选为3μm~50μm,更优选为5μm~40μm,进一步优选为8μm~30μm,特别优选为10μm~25μm。通过使正极基材的平均厚度为上述的范围,能够提高正极基材的强度,并且提高非水电解质蓄电元件的能量密度。

[0089] 中间层是配置于正极基材与正极活性物质层之间的层。中间层通过包含碳粒子等导电剂而降低正极基材与正极活性物质层的接触电阻。中间层的构成没有特别限定,例如包含粘结剂和导电剂。

[0090] 正极活性物质层包含正极活性物质。正极活性物质层根据需要包含导电剂、粘结剂、增粘剂、填料等任意成分。

[0091] 作为正极活性物质,可以从公知的正极活性物质中适当地选择。作为锂离子二次电池用的正极活性物质,通常使用能够吸留和释放锂离子的材料。作为正极活性物质,例

如,可举出具有α-$NaFeO_2$型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物、具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物、聚阴离子化合物、硫属元素化合物、硫等。作为具有α-$NaFeO_2$型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物,例如,可举出$Li[Li_xNi_{(1-x)}]O_2$(0≤x<0.5)、$Li[Li_xNi_\gamma Co_{(1-x-\gamma)}]O_2$(0≤x<0.5、0<γ<1、0<1-x-γ)、$Li[Li_xCo_{(1-x)}]O_2$(0≤x<0.5)、$Li[Li_xNi_\gamma Mn_{(1-x-\gamma)}]O_2$(0≤x<0.5、0<γ<1、0<1-x-γ)、$Li[Li_xNi_\gamma Mn_\beta Co_{(1-x-\gamma-\beta)}]O_2$(0≤x<0.5、0<γ、0<β、0.5<γ+β<1、0<1-x-γ-β)、$Li[Li_xNi_\gamma Co_\beta Al_{(1-x-\gamma-\beta)}]O_2$(0≤x<0.5、0<γ、0<β、0.5<γ+β<1、0<1-x-γ-β)等。作为具有尖晶石型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物,可举出$Li_xMn_2O_4$、$Li_xNi_\gamma Mn_{(2-\gamma)}O_4$等。作为聚阴离子化合物,可举出$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiNiPO_4$、$LiCoPO_4$、$Li_3V_2(PO_4)_3$、$Li_2MnSiO_4$、$Li_2CoPO_4F$等。作为硫属元素化合物,可举出二硫化钛、二硫化钼、二氧化钼等。这些材料中的原子或聚阴离子的一部分可以被由其它元素构成的原子或阴离子种取代。这些材料的表面可以被其它的材料被覆。正极活性物质层中,可以单独使用这些材料中的1种,也可以混合使用2种以上。

[0092] 作为正极活性物质,优选锂过渡金属复合氧化物,更优选具有α-$NaFeO_2$型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物。通过使用这样的正极活性物质,能够增大非水电解质蓄电元件的放电容量。

[0093] 锂过渡金属复合氧化物优选包含镍元素或锰元素作为过渡金属元素,更优选包含镍元素和锰元素这两者。锂过渡金属复合氧化物可以进一步包含钴元素等其它的过渡金属元素、铝元素等典型金属元素等。

[0094] 作为具有α-$NaFeO_2$型晶体结构的锂过渡金属复合氧化物,优选下述式(1)表示的化合物。

[0095] $Li_{1+\alpha}Me_{1-\alpha}O_2$・・・(1)

[0096] 式(1)中,Me为包含Ni或Mn的除Li以外的金属元素。0≤α<1。

[0097] 式(1)中的Me优选包含Ni和Mn。还优选Me进一步包含Co。优选Me实质上由Ni和Mn这二种元素或者Ni、Mn和Co这三种元素构成。Me可以含有Al等其它的金属元素。

[0098] 式(1)中,作为Ni与Me的摩尔比(Ni/Me)的下限,优选为0.1,更优选为0.2,进一步优选为0.3,更进一步优选为0.4。另一方面,作为该摩尔比(Ni/Me)的上限,优选为0.8,更优选为0.7,进一步优选为0.6。上述摩尔比(Ni/Me)可以为上述的任一下限以上且上述的任一上限以下。

[0099] 式(1)中,作为Mn与Me的摩尔比(Mn/Me)的下限,优选为0.1,更优选为0.2。另一方面,作为该摩尔比(Mn/Me)的上限,优选为0.7,更优选为0.6,进一步优选为0.5,更进一步优选为0.4。上述摩尔比(Mn/Me)可以为上述的任一下限以上且上述的任一上限以下。

[0100] 式(1)中,作为Co与Me的摩尔比(Co/Me)的下限,优选为0,更优选为0.05,进一步优选为0.1。另一方面,作为该摩尔比(Co/Me)的上限,优选为0.4,更优选为0.3,进一步优选为0.2。上述摩尔比(Co/Me)可以为上述的任一下限以上且上述的任一上限以下。

[0101] 式(1)中,Li与Me的摩尔比(Li/Me),即,(1+α)/(1-α)可以为1.0~1.6,可以为1.0~1.2,也可以为1.0。α可以为0。

[0102] 应予说明,锂过渡金属复合氧化物的组成比是指通过下述的方法成为完全放电状态时的组成比。首先,将非水电解质蓄电元件以0.05C的电流恒流充电至通常使用时的充电终止电压,成为满充电状态。30分钟的休止后,以0.05C的电流恒流放电至通常使用时的下

限电压。解体,取出正极,组装以金属锂电极为对电极的试验电池,以每1g正极合剂为10mA的电流进行恒流放电直至正极电位变成2.0V vs.Li/Li^+,将正极调整成完全放电状态。再次解体,取出正极。使用碳酸二甲酯,对取出的正极充分清洗附着的非水电解质,在室温下干燥24小时后,采集正极活性物质的锂过渡金属复合氧化物。将采集的锂过渡金属复合氧化物供于测定。从非水电解质蓄电元件的解体到锂过渡金属复合氧化物的采集为止的作业在露点-60℃以下的氩气氛中进行。在此,通常使用时是指采用该非水电解质蓄电元件所推荐或指定的充放电条件使用该非水电解质蓄电元件的情况,准备了用于该非水电解质蓄电元件的充电器时,是指采用该充电器使用该非水电解质蓄电元件的情况。

[0103] 正极活性物质层中的相对于全部正极活性物质的上述锂过渡金属复合氧化物的含量的下限优选为50质量%,更优选为80质量%,进一步优选为95质量%。正极活性物质层中的相对于全部正极活性物质的上述锂过渡金属复合氧化物的含量可以为100质量%。

[0104] 正极活性物质通常为粒子(粉体)。正极活性物质的平均粒径例如优选为0.1μm~20μm。通过使正极活性物质的平均粒径为上述下限以上,容易制造或操作正极活性物质。通过使正极活性物质的平均粒径为上述上限以下,正极活性物质层的电子传导性提高。应予说明,使用正极活性物质与其它材料的复合体时,将该复合体的平均粒径作为正极活性物质的平均粒径。“平均粒径”是指根据JIS-Z-8825(2013年)将粒子用溶剂稀释,对该稀释液通过激光衍射·散射法测定粒径分布,基于该粒径分布,依据JIS-Z-8819-2(2001年)计算的体积基准累积分布为50%的值。

[0105] 为了以规定的粒径得到粉体,可使用粉碎机、分级机等。作为粉碎方法,例如可举出使用乳钵、球磨机、砂磨机、振动球磨机、行星球磨机、喷射磨机、反向喷射磨机、旋转气流型喷射磨机或筛等的方法。粉碎时也可以使用使水或己烷等有机溶剂共存的湿式粉碎。作为分级方法,筛、风力分级机等与干式、湿式一同根据需要使用。

[0106] 作为正极活性物质层中的正极活性物质的含量的下限,优选为50质量%,更优选为70质量%,进一步优选为80质量%,更进一步优选为90质量%。作为正极活性物质层中的正极活性物质的含量的上限,优选为99.5质量%,更优选为99质量%。通过使正极活性物质的含量为上述的范围,能够兼得正极活性物质层的高能量密度化和制造性。正极活性物质的含量可以为上述的任一下限以上且上述的任一上限以下。

[0107] 导电剂只要是具有导电性的材料,就没有特别限定。作为这样的导电剂,例如可举出碳质材料、金属、导电性陶瓷等。作为碳质材料,可举出石墨、非石墨质碳、石墨烯系碳等。作为非石墨质碳,可举出碳纳米纤维、沥青系碳纤维、炭黑等。作为炭黑,可举出炉法炭黑、乙炔黑、科琴黑等。作为石墨烯系碳,可举出石墨烯、碳纳米管(CNT)、富勒烯等。作为CNT,可举出单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT)。作为导电剂的形状,可举出粉状、纤维状等。作为导电剂,可以单独使用这些材料中的1种,也可以混合使用2种以上。另外,也可以使这些材料复合化而使用。例如,可以使用炭黑与CNT复合化后的材料。

[0108] 正极活性物质层中的导电剂的含量优选为0.1质量%~10质量%,更优选为0.2质量%~5质量%。通过使导电剂的含量为上述的范围,能够提高非水电解质蓄电元件的能量密度。

[0109] 作为粘结剂,例如,可举出氟树脂(聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等)、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、聚酰亚胺等热塑性树脂;乙烯-丙烯-二烯橡胶(EPDM)、磺化

EPDM、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、氟橡胶等弹性体;多糖类高分子等。

[0110] 正极活性物质层中的粘结剂的含量优选为0.4质量%～10质量%,更优选为0.8质量%～5质量%。通过使粘结剂的含量为上述的范围,能够稳定地保持正极活性物质。

[0111] 作为增粘剂,例如,可举出羧甲基纤维素(CMC)、甲基纤维素等多糖类高分子。在增粘剂具有与锂等反应的官能团的情况下,可以预先通过甲基化等使该官能团失活。本发明的一实施方式中,有时优选在正极活性物质层中不含增粘剂。

[0112] 填料没有特别限定。作为填料,可举出聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃,二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化镁、铝硅酸盐等无机氧化物,氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝等氢氧化物,碳酸钙等碳酸盐,氟化钙、氟化钡、硫酸钡等难溶性的离子晶体,氮化铝、氮化硅等氮化物,滑石、蒙脱石、勃姆石、沸石、磷灰石、高岭土、莫来石、尖晶石、橄榄石、绢云母、膨润土、云母等来自矿物资源的物质或它们的人造物等。本发明的一实施方式中,有时优选正极活性物质层中不含填料。

[0113] 正极活性物质层可以含有B、N、P、F、Cl、Br、I等典型非金属元素,Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sr、Ba等典型金属元素,Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Nb、W等过渡金属元素作为除正极活性物质、导电剂、粘结剂、增粘剂、填料以外的成分。

[0114] (负极)

[0115] 负极具有负极基材、以及直接或隔着中间层配置于该负极基材的负极活性物质层。中间层的构成没有特别限定,例如可以从上述正极中例示的构成中选择。

[0116] 负极基材具有导电性。作为负极基材的材质,可使用铜、镍、不锈钢、镀镍钢等金属或者它们的合金,碳质材料等。这些中,优选铜或铜合金。作为负极基材,可举出箔、蒸镀膜、网、多孔材料等,从成本的观点出发,优选箔。因此,作为负极基材,优选铜箔或铜合金箔。作为铜箔的例子,可举出轧制铜箔、电解铜箔等。

[0117] 负极基材的平均厚度优选为2μm～35μm,更优选为3μm～30μm,进一步优选为4μm～25μm,特别优选为5μm～20μm。通过使负极基材的平均厚度为上述的范围,能够提高负极基材的强度,并且提高非水电解质蓄电元件的能量密度。

[0118] 负极活性物质层包含负极活性物质。负极活性物质层根据需要包含导电剂、粘结剂、增粘剂、填料等任意成分。导电剂、粘结剂、增粘剂、填料等任意成分可以从上述正极中例示的材料中选择。

[0119] 负极活性物质层可以含有B、N、P、F、Cl、Br、I等典型非金属元素,Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Zn、Ga、Ge、Sn、Sr、Ba等典型金属元素,Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Zr、Ta、Hf、Nb、W等过渡金属元素作为除负极活性物质、导电剂、粘结剂、增粘剂、填料以外的成分。

[0120] 负极活性物质包含硅系活性物质。硅系活性物质是指包含硅元素的活性物质。作为硅系活性物质,可举出硅元素的单质、或者包含硅元素的化合物。作为包含硅元素的化合物,可举出氧化硅(SiO_x:$0<x<2$,优选$0.8\leq x\leq 1.2$)、氮化硅、碳化硅、金属硅化合物等。作为金属硅化合物,可举出包含铝元素、锡元素、锌元素、镍元素、铜元素、钛元素、钒元素、镁元素等与硅元素的化合物。此外,作为硅系活性物质,可以为$SiO/Si/SiO_2$复合材料等复合材料。硅系活性物质也可以使用预掺杂的物质。即,例如硅系活性物质可以进一步包含锂元素。硅系活性物质可以使用1种或者混合使用2种以上。在硅系活性物质中,优选氧化硅。

[0121] 硅系活性物质的表面可以被碳质材料等导电性物质被覆。通过使用这样的形态的

硅系活性物质,能够提高负极活性物质层的电子传导性。硅系活性物质为由导电性物质被覆的粒子等形态时,作为导电性物质相对于硅系活性物质和被覆它的导电性物质的总量的质量比率,例如优选为1质量%～10质量%,更优选为2质量%～5质量%。

[0122] 硅系活性物质的形状没有特别限定,优选为粒子状。硅系活性物质的平均粒径例如可以为1nm～100μm,也可以为50nm～50μm。通过使硅系活性物质的平均粒径为上述下限以上,容易制造或操作硅系活性物质。通过使硅系活性物质的平均粒径为上述上限以下,负极活性物质层的电子传导性提高。为了以规定的粒径得到粉体,可使用粉碎机或分级机等。粉碎方法和分级方法例如可以从上述正极中例示的方法中选择。

[0123] 作为负极活性物质层中的相对于全部负极活性物质的硅系活性物质的含量的下限,优选为10质量%,更优选为50质量%,进一步优选为70质量%、90质量%、95质量%或99质量%。通过使硅系活性物质的含量为上述下限以上,能够增大非水电解质蓄电元件的放电容量等。另一方面,相对于全部负极活性物质的硅系活性物质的含量多时,通常容易发生被膜的龟裂生成和伴随氟化环状碳酸酯的分解的气体产生,导致伴随充放电循环的放电容量下降和负极活性物质的膨胀。因此,本发明的一实施方式是相对于全部负极活性物质的硅系活性物质的含量为上述下限以上的非水电解质蓄电元件时,充放电循环后的容量维持率高且体积变化小的优点更显著。负极活性物质层中的相对于全部负极活性物质的硅系活性物质的含量的上限可以为100质量%。

[0124] 硅系活性物质优选包含大量的氧化硅。作为硅系活性物质中的氧化硅的含量的下限,优选为60质量%,更优选为70质量%,进一步优选为90质量%、95质量%或99质量%。通过使硅系活性物质中的氧化硅的含量为上述下限以上,能够增加非水电解质蓄电元件的放电容量等。

[0125] 负极活性物质可以包含除硅系活性物质以外的其它负极活性物质。作为其它的负极活性物质,例如,可举出Sn等金属或半金属;Ti氧化物、Sn氧化物等金属氧化物或半金属氧化物;$Li_4Ti_5O_{12}$、$LiTiO_2$、$TiNb_2O_7$等含钛氧化物;聚磷酸化合物;碳化硅;石墨(Graphite)、非石墨质碳(易石墨化性碳或难石墨化性碳)等碳材料等。

[0126] 负极活性物质层中的负极活性物质的含量优选为60质量%～99质量%,更优选为80质量%～98质量%,进一步优选为85质量%～95质量%。通过使负极活性物质的含量为上述的范围,能够兼得负极活性物质层的高能量密度化和制造性。

[0127] 作为负极活性物质层中使用的导电剂,与正极中例示的导电剂同样,优选为纤维状的导电剂。作为纤维状的导电剂,可举出碳纳米管(CNT)、沥青系碳纤维等纤维状碳材料,其中优选CNT,更优选SWCNT。通过使用这样的导电剂,以少量就能够充分发挥良好的电子传导性。

[0128] 负极活性物质层中的导电剂的含量优选为0.1质量%～10质量%。该下限可以为0.2质量%或0.3质量%。另一方面,有时上述上限优选为5质量%,更优选为1质量%或0.5质量%。例如如上所述,通过使用纤维状的导电剂,以少量就能够充分发挥良好的电子传导性。

[0129] 作为负极活性物质层中使用的粘结剂,与正极中例示的粘结剂同样,其中,优选苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)。

[0130] 负极活性物质层中的粘结剂的含量优选为1质量%～30质量%,更优选为4质量%

～15质量％,进一步优选为6质量％～12质量％。通过使粘结剂的含量为上述的范围,能够稳定地保持负极活性物质等。

[0131] 作为负极活性物质层中使用的增粘剂,与正极中例示的增粘剂同样。优选在负极活性物质层中含有增粘剂。

[0132] 负极活性物质层中的增粘剂的含量优选为0.3质量％～5质量％,更优选为0.6质量％～3质量％。

[0133] 作为负极活性物质层中使用的填料,与在正极中例示的填料同样。本发明的一实施方式中,有时优选在负极活性物质层中不含填料。

[0134] (隔离件)

[0135] 隔离件可以从公知的隔离件中适当地选择。作为隔离件,例如可以使用仅由基材层构成的隔离件、在基材层的一个面或两个面形成有包含耐热粒子和粘结剂的耐热层的隔离件等。作为隔离件的基材层的形状,例如可举出织布、无纺布、多孔树脂膜等。这些形状中,从强度的观点出发,优选多孔树脂膜,从非水电解质的保液性的观点出发,优选无纺布。作为隔离件的基材层的材料,从隔绝功能的观点出发,例如优选聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃,从耐氧化分解性的观点出发,例如优选聚酰亚胺、芳族聚酰胺等。作为隔离件的基材层,可以使用将这些树脂复合而成的材料。

[0136] 耐热层中包含的耐热粒子优选在1个大气压的空气气氛下从室温升温至500℃时的质量减少为5％以下,进一步优选从室温升温至800℃时的质量减少为5％以下。作为质量减少为规定以下的材料,可举出无机化合物。作为无机化合物,例如可举出氧化铁、氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化镁、铝硅酸盐等氧化物;氮化铝、氮化硅等氮化物;碳酸钙等碳酸盐;硫酸钡等硫酸盐;氟化钙、氟化钡、钛酸钡等难溶性的离子晶体;有机硅、金刚石等共价键合性晶体;滑石、蒙脱石、勃姆石、沸石、磷灰石、高岭土、莫来石、尖晶石、橄榄石、绢云母、膨润土、云母等来自矿物资源的物质或它们的人造物等。作为无机化合物,可以单独使用这些物质,也可以将2种以上混合或复合化来使用。在这些无机化合物中,从非水电解质蓄电元件的安全性的观点出发,优选氧化硅、氧化铝或铝硅酸盐。

[0137] 隔离件的空孔率从强度的观点出发优选为80体积％以下,从放电性能的观点出发优选为20体积％以上。在此,“空孔率”是体积基准的值,是指利用水银孔率计的测定值。

[0138] 作为隔离件,可以使用由聚合物和非水电解质构成的聚合物凝胶。作为聚合物,例如可举出聚丙烯腈、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚偏二氟乙烯等。当使用聚合物凝胶时,有抑制漏液的效果。作为隔离件,可以将如上所述的多孔树脂膜或无纺布等与聚合物凝胶并用。

[0139] (非水电解质)

[0140] 本发明的一实施方式所涉及的非水电解质蓄电元件中具备的非水电解质为上述的本发明的一实施方式所涉及的非水电解质。

[0141] (形状等)

[0142] 本实施方式的非水电解质蓄电元件的形状没有特别限定,例如,可举出圆筒型电池、方型电池、扁平型电池、硬币型电池、纽扣型电池等。

[0143] 图1中示出作为方型电池的一个例子的非水电解质蓄电元件1。应予说明,该图是透视容器内部的图。具有夹着隔离件而卷绕的正极和负极的电极体2收纳于方型的容器3。

正极介由正极引线41与正极端子4电连接。负极介由负极引线51与负极端子5电连接。

[0144] ＜蓄电装置＞

[0145] 本实施方式的非水电解质蓄电元件可以作为集合多个非水电解质蓄电元件而构成的蓄电单元(电池模块)搭载于电动汽车(EV)、混合动力汽车(HEV)、插电式混合动力汽车(PHEV)等汽车用电源、个人计算机、通信终端等电子设备用电源、或者电力储藏用电源等。在该情况下,只要对蓄电单元中包含的至少一个非水电解质蓄电元件应用本发明的技术即可。

[0146] 图2中示出将电连接的2个以上的非水电解质蓄电元件1集合而成的蓄电单元20进一步集合而得到的蓄电装置30的一个例子。蓄电装置30可以具备将2个以上的非水电解质蓄电元件1电连接的汇流条(未图示)、将2个以上的蓄电单元20电连接的汇流条(未图示)等。蓄电单元20或蓄电装置30可以具备监视1个以上的非水电解质蓄电元件的状态的状态监视装置(未图示)。

[0147] ＜非水电解质蓄电元件的制造方法＞

[0148] 本实施方式的非水电解质蓄电元件的制造方法可以从公知的方法中适当地选择。该制造方法例如具备:准备电极体的步骤、准备非水电解质的步骤、以及将电极体和非水电解质收纳于容器的步骤。准备电极体的步骤具备:准备正极和负极的步骤、以及通过隔着隔离件将正极和负极层叠或卷绕而形成电极体的步骤。

[0149] 将非水电解质收纳于容器的步骤可以从公知的方法中适当地选择。例如非水电解质为非水电解液时,从形成于容器的注入口注入非水电解液后,将注入口密封即可。

[0150] ＜其它的实施方式＞

[0151] 应予说明,本发明的非水电解质和非水电解质蓄电元件不限于上述实施方式,在不脱离本发明的主旨的范围内,可以进行各种变更。例如,可以在某实施方式的构成中追加其它实施方式的构成,另外,可以将某实施方式的构成的一部分替换成其它实施方式的构成或公知技术。此外,可以删除某实施方式的构成的一部分。另外,能够对某实施方式的构成附加公知技术。

[0152] 在上述实施方式中,对非水电解质蓄电元件作为可充放电的非水电解质二次电池(例如锂离子二次电池)使用的情况进行了说明,但非水电解质蓄电元件的种类、形状、尺寸、容量等是任意的。本发明也可应用于各种二次电池、双电层电容器或锂离子电容器等电容器。

[0153] 在上述实施方式中,对正极和负极隔着隔离件层叠而成的电极体进行了说明,但电极体也可以不具备隔离件。例如,在正极或负极的活性物质层上形成有不具有导电性的层的状态下,正极和负极可以直接接触。

[0154] 实施例

[0155] 以下通过实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明不限于以下的实施例。

[0156] [实施例1]

[0157] (正极的制作)

[0158] 作为正极活性物质,使用具有α-$NaFeO_2$型晶体结构且由$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$表示的锂过渡金属复合氧化物。

[0159] 制备正极合剂糊料,该正极合剂糊料以93:4:3的质量比率(固体成分换算)含有上

述正极活性物质、作为导电剂的乙炔黑(AB)以及作为粘结剂的聚偏二氟乙烯(PVDF),且含有N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为分散介质。在作为正极基材的铝箔上涂布上述正极合剂糊料,干燥后压制,制作在正极基材上配置有正极活性物质层的正极。

[0160] (负极的制作)

[0161] 作为负极活性物质,使用预先掺杂了锂元素的氧化硅(SiO)。

[0162] 制备负极合剂糊料,该负极合剂糊料以89.7:0.3:8.8:1.2的质量比率(固体成分换算)含有上述负极活性物质、作为导电剂的单壁碳纳米管(SWCNT)、作为粘结剂的苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)以及作为增粘剂的羧甲基纤维素(CMC),且含有水作为分散介质。在作为负极基材的铜箔上涂布上述负极合剂糊料,进行干燥,制作在负极基材上配置有负极活性物质层的负极。

[0163] (非水电解质的制备)

[0164] 通过使$LiPF_6$以1.0mol/dm^3的浓度溶解于将氟代碳酸亚乙酯(FEC)和2,2,2-三氟乙基碳酸甲酯(TFEMC)以30:70的体积比混合而成的混合溶剂中来制备溶液。进一步使作为包含硫元素的环状化合物的1,3-丙烯磺内酯(PRS)以2.0质量%的浓度溶解于上述溶液中,制成非水电解质。

[0165] (非水电解质蓄电元件的制作)

[0166] 隔着作为隔离件的聚烯烃制微多孔膜,将上述正极和上述负极以重叠的状态进行卷绕来制作电极体。将该电极体收纳于金属树脂复合膜制的容器中,向内部注入上述的非水电解质后,通过热熔进行封口,得到实施例1的非水电解质蓄电元件。

[0167] [实施例2～7以及比较例1～5]

[0168] 使非水电解质中的电解质盐($LiPF_6$)的浓度、非水溶剂的组成(种类和体积比)以及包含硫元素的环状化合物(PRS)的浓度如表1、2所示,除此之外,与实施例1同样地进行,得到实施例2～7以及比较例1～5的各非水电解质蓄电元件。应予说明,实施例1记载于表1和表2这两个表中。另外,表1中的“EMC”为碳酸甲乙酯。

[0169] 将得到的各非水电解质蓄电元件用2片不锈钢板夹持并且紧固其四角使其成为挤压的状态,进行以下的容量确认试验和充放电循环试验。

[0170] (容量确认试验)

[0171] 对各非水电解质蓄电元件在25℃的环境下按照以下的步骤进行容量确认试验。

[0172] 以充电电流0.2C、充电终止电压4.4V进行恒流恒压充电。充电的结束条件是充电电流达到0.05C。其后,设置10分钟的休止期间。其后,以放电电流0.1C、放电终止电压2.5V进行恒流放电。将此时的放电容量设为“初始的放电容量”。

[0173] 此时,0.1C的电流可以根据正极容量、负极容量、非水电解质蓄电元件的设计等计算来估测,在非水电解质蓄电元件的容量确认试验中,以0.1C的电流进行恒流放电时,通过使放电时间大约为10小时,从而来确认0.1C的电流的有效性。

[0174] (充放电循环试验)

[0175] 对上述容量确认试验后的各非水电解质蓄电元件在25℃的环境下按照以下的步骤进行充放电循环试验。以表1、2中记载的充电电流、充电终止电压4.4V进行恒流恒压充电。充电终止条件是充电电流衰减至0.05C的时刻。其后,以表1、2中记载的放电电流、放电终止电压2.5V进行恒流放电。在充电后和放电后分别设置10分钟的休止期间。将该充放电

的工序设为1次循环,进行300次循环的充放电循环试验。

[0176] (容量维持率)

[0177] 在上述充放电循环试验后,进行上述的容量确认试验。将此时的放电容量作为“充放电循环试验后的放电容量”。求出充放电循环试验后的放电容量相对于初始(充放电循环试验前)的放电容量的百分率作为容量维持率。将结果示于表1、2。

[0178] (体积变化)

[0179] 在上述充放电循环试验中的100次循环结束后的阶段和300次循环结束后的阶段,通过阿基米德法测定各非水电解质蓄电元件的体积。求出100次循环结束后的体积与300次循环结束后的体积的差作为体积变化。比较例5的非水电解质蓄电元件没有进行体积变化的测定。将结果示于表1、2。应予说明,将增加的情况表示为正值,将减少的情况表示为负值。

[0180] [表1]

	非水电解质				充放电循环试验		评价结果	
	电解质盐($LiPF_6$)		非水溶剂	包含硫的环状化合物(PRS)	充电电流/C	放电电流/C	容量维持率/%	体积变化/cm^3
	浓度/mol/dm^3		种类和体积比	浓度/mass%				
实施例1	1.0		FEC:TFEMC=30:70	2.0	0.5	0.5	88.8	0.38
实施例2	1.0		FEC:TFEMC=30:70	3.0	0.5	0.5	88.3	-0.02
实施例3	1.0		FEC:TFEMC=30:70	5.0	0.5	0.5	87.7	-0.13
实施例4	1.6		FEC:TFEMC=30:70	2.0	0.5	0.5	88.3	0.09
比较例1	1.0		FEC:TFEMC=30:70	-	0.5	0.5	92.9	1.67
比较例2	1.5		FEC:EMC=30:70	-	1.0	1.0	93.7	1.68
比较例3	1.5		FEC:EMC=30:70	2.0	1.0	1.0	85.7	1.02
比较例4	1.5		FEC:EMC=30:70	2.0	0.5	0.5	85.2	0.92
比较例5	1.5		FEC:EMC=30:70	5.0	1.0	1.0	5.1	-

[0181]

[表2]

	非水电解质				充放电循环试验		评价结果	
	电解质盐 ($LiPF_6$)		非水溶剂	包含硫的环状化合物 (PRS)	充电电流 / C	放电电流 / C	容量维持率 / %	体积变化 / cm^3
	浓度 /mol/dm^3		种类和体积比	浓度 /mass%				
实施例1	1.0		FEC:TFEMC=30:70	2.0	0.5	0.5	88.8	0.38
实施例5	1.0		FEC:PC:TFEMC=20:10:70	2.0	0.5	0.5	86.8	0.28
实施例6	1.0		FEC:PC:TFEMC=10:20:70	2.0	0.5	0.5	80.1	0.14
实施例7	1.0		FEC:TFEMC=10:90	2.0	0.5	0.5	83.3	0.18

[0182] 如表1所示,使用含有作为氟化环状碳酸酯的FEC和作为氟化链状溶剂的TFEMC但不含作为包含硫元素的环状化合物的PRS的非水电解质的比较例1的非水电解质蓄电元件的容量维持率高,但体积变化大。使用不含氟化链状溶剂且不含包含硫元素的环状化合物

的非水电解质的比较例2的非水电解质蓄电元件的体积变化也大。使用在比较例2的非水电解质中加入了包含硫元素的环状化合物的非水电解质的比较例3、4的非水电解质蓄电元件的体积变化也大。使用在比较例3、4的非水电解质中进一步加入了包含硫元素的环状化合物的非水电解质的比较例5的非水电解质蓄电元件的容量维持率大幅下降。

[0183] 相对于这些比较例,使用含有作为氟化环状碳酸酯的FEC和作为氟化链状溶剂的TFEMC且进一步含有作为包含硫元素的环状化合物的PRS的非水电解质的实施例1～4的各非水电解质蓄电元件的容量维持率高且体积变化小。另外,通过实施例1～3的对比、实施例1与实施例4的对比等,可知通过提高包含硫元素的环状化合物的浓度和提高电解质盐的浓度,存在体积变化进一步变小的趋势。

[0184] 应予说明,比较例3和比较例4中,非水电解质蓄电元件相同,充放电循环试验中的充电电流和放电电流不同。在比较例3和比较例4的结果中,容量维持率和体积变化没有太大的差异。即,在表1的实施例和比较例中,虽然充放电循环试验中的充电电流和放电电流不同,但认为该差异对结果的影响小。

[0185] 另外,如表2所示,可知通过提高作为氟化环状碳酸酯的FEC的含有比例,存在容量维持率提高,体积变化变大的趋势。可知氟化环状碳酸酯是为了提高充放电循环中的容量维持率所需的非水溶剂但另一方面是会产生体积变化变大这样的其它课题的非水溶剂。

[0186] [实施例8～9]

[0187] 使非水电解质中的电解质盐($LiPF_6$)的浓度如表3所示,除此之外,与实施例1同样地进行,得到实施例8～9的各非水电解质蓄电元件。使用这些非水电解质蓄电元件,在与实施例1相同的条件下进行上述的各评价试验。将结果与实施例1和实施例4一起示于表3。

[0188]

[表3]

	非水电解质					评价结果	
	电解质盐 ($LiPF_6$)		非水溶剂	包含硫的环状化合物 (PRS)		容量维持率 / %	体积变化 / cm^3
	浓度 /mol/dm^3		种类和体积比	浓度 /mass%			
实施例 1	1.0		FEC:TFEMC=30:70	2.0		88.8	0.38
实施例 8	1.2		FEC:TFEMC=30:70	2.0		88.9	0.26
实施例 9	1.4		FEC:TFEMC=30:70	2.0		87.4	0.25
实施例 4	1.6		FEC:TFEMC=30:70	2.0		88.3	0.09

[0189] 如表3所示,可知通过使电解质盐的浓度为1.2mol/dm^3以上,能够进一步减少非水电解质蓄电元件的充放电循环后的体积变化。

[0190] [实施例10]

[0191] 使注入容器的内部的非水电解质的质量与比较例4相同,除此之外,与实施例4同样地进行,得到实施例10的非水电解质蓄电元件。使用该非水电解质蓄电元件,在与实施例1相同的条件下进行上述的各评价试验。将结果与比较例4和实施例4一起示于表4。应予说明,各实施例和比较例中的注入容器的内部的非水电解质的注入量的体积比和质量比分别表示为以比较例4为基准的相对值。

[0192] [表4]

	非水电解质						评价结果	
	电解质盐 ($LiPF_6$)		非水溶剂	包含硫的环状化合物 (PRS)	注入量		容量维持率 / %	体积变化 / cm^3
	浓度 /mol/dm^3		种类和体积比	浓度 /mass%	体积比	质量比		
比较例4	1.5		FEC:EMC=30:70	2.0	1.0	1.0	85.2	0.92
实施例4	1.6		FEC:TFEMC=30:70	2.0	1.0	1.2	88.3	0.09
实施例10	1.6		FEC:TFEMC=30:70	2.0	0.8	1.0	87.5	0.37

[0193] 如表4所示,可知在与实施例4相比使注入容器的内部的非水电解质的质量减少至

与比较例4同量的实施例10中,与不含氟化链状溶剂的比较例4相比,可充分抑制非水电解质蓄电元件的充放电循环后的体积变化。

[0194] [实施例11]

[0195] 通过使$LiPF_6$以1.6mol/dm^3的浓度溶解于将氟代碳酸亚乙酯(FEC)和乙酸-2,2,2-三氟乙酯(FEA)以30:70的体积比混合而成的混合溶剂中来制备溶液。使作为包含硫元素的环状化合物的1,3-丙烯磺内酯(PRS)以2.0质量%的浓度溶解于上述溶液中,制成非水电解质。使用上述非水电解质,除此之外,与实施例10同样地进行,得到实施例11的非水电解质蓄电元件。

[0196] [实施例12]

[0197] 通过使$LiPF_6$以1.6mol/dm^3的浓度溶解于将氟代碳酸亚乙酯(FEC)和2,2,2-三氟乙基碳酸甲酯(TFEMC)以30:70的体积比混合而成的混合溶剂中来制备溶液A。通过使作为包含硫元素的环状化合物的1,3-丙烯磺内酯(PRS)以2.0质量%的浓度溶解于上述溶液A中来制备溶液B。进一步将1,1,2,2-四氟-2,2,2-三氟乙醚(TFEE)以10质量%的浓度加入到上述溶液B中,制成非水电解质。使用上述非水电解质,除此之外,与实施例10同样地进行,得到实施例12的非水电解质蓄电元件。

[0198] 使用这些非水电解质蓄电元件,在与实施例1相同的条件下进行上述的各评价试验。将结果与实施例10一起示于表5。

[0199]

[表5]

	非水电解质						评价结果	
	电解质盐 ($LiPF_6$)	非水溶剂				包含硫的环状化合物	容量维持率 / %	体积变化 / cm^3
	浓度 /mol/dm^3	氟化环状碳酸酯	氟化链状溶剂					
			氟化链状碳酸酯	氟化链状酯氟化醚				
实施例10	1.6	FEC	TFEMC	-		PRS	87.5	0.37
实施例11	1.6	FEC	-	FEA		PRS	86.9	0.76
实施例12	1.6	FEC	TFEMC	TFEE		PRS	87.5	0.48

[0200] 如表5所示,可知氟化链状溶剂可以为氟化链状酯、氟化醚,但优选包含氟化链状碳酸酯。

[0201] [实施例13]

[0202] 除使用1,3-丙烷磺内酯(PS)代替1,3-丙烯磺内酯(PRS)以外,与实施例1同样地制备非水电解质。使用上述非水电解质,除此之外,与实施例10同样地进行,得到实施例13的非水电解质蓄电元件。

[0203] [实施例14]

[0204] 除使用硫酸亚乙酯(ES)代替1,3-丙烯磺内酯(PRS)以外,与实施例1同样地制备非水电解质。使用上述非水电解质,除此之外,与实施例10同样地进行,得到实施例14的非水电解质蓄电元件。

[0205] [实施例15]

[0206] 除使用甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS)代替1,3-丙烯磺内酯(PRS)以外,与实施例1同样地制备非水电解质。使用上述非水电解质,除此之外,与实施例10同样地进行,得到实施例15的非水电解质蓄电元件。

[0207] 使用实施例13～实施例15的非水电解质蓄电元件,在与实施例1相同的条件下进行上述的各评价试验。将结果与实施例10一起示于表6。

[0208]

[表6]

	非水电解质				评价结果	
	电解质盐 ($LiPF_6$)	非水溶剂		包含硫的环状化合物	容量维持率 / %	体积变化 / cm^3
	浓度 /mol/dm^3	种类和体积比				
实施例 10	1.6	FEC:TFEMC=30:70		PRS	87.5	0.37
实施例 13	1.6	FEC:TFEMC=30:70		PS	89.4	0.48
实施例 14	1.6	FEC:TFEMC=30:70		ES	89.0	0.16
实施例 15	1.6	FEC:TFEMC=30:70		MMDS	85.7	0.60

[0209] 如表6所示,可知根据实施例10与实施例13的结果对比,通过使包含硫元素的环状化合物为具有碳-碳双键的化合物,能够进一步减少非水电解质蓄电元件的充放电循环后的体积变化。另外,根据实施例14的结果,可知包含硫元素的环状化合物也优选为硫酸亚乙

酯(ES)。

[0210] 产业上的可利用性

[0211] 本发明可适用于作为个人计算机、通信终端等电子设备、汽车等的电源使用的非水电解质蓄电元件等。

[0212] 符号说明

[0213] 1 非水电解质蓄电元件

[0214] 2 电极体

[0215] 3 容器

[0216] 4正极端子

[0217] 41正极引线

[0218] 5负极端子

[0219] 51负极引线

[0220] 20蓄电单元

[0221] 30蓄电装置

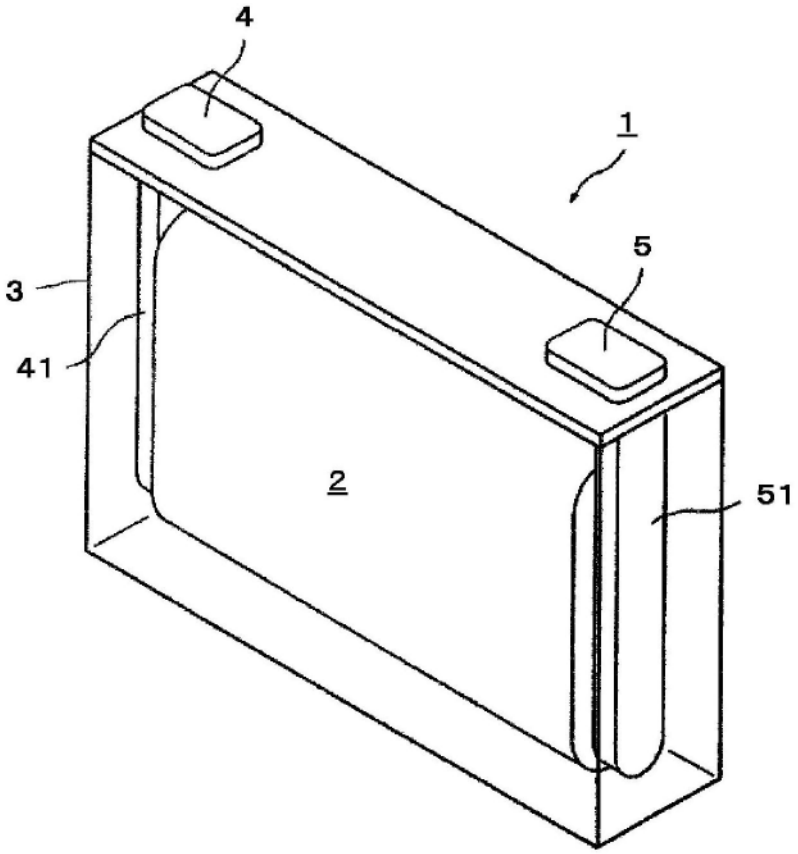


图1

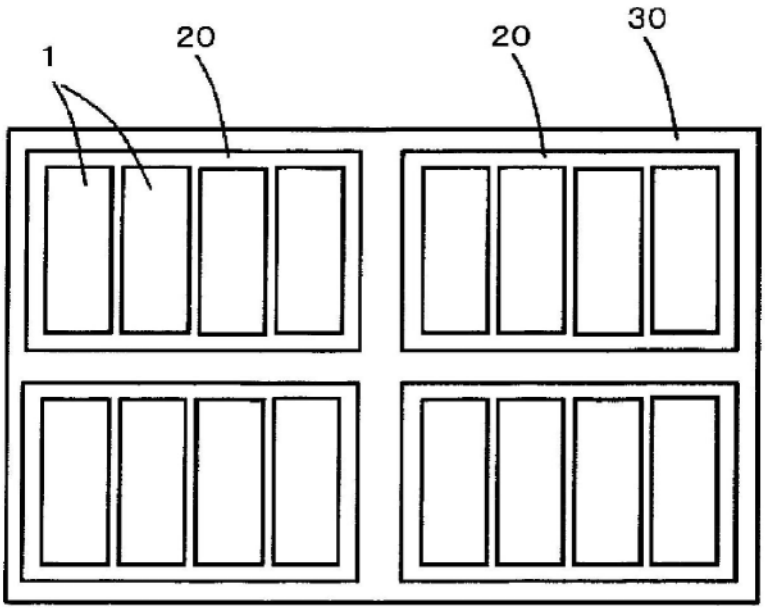


图2